

# Wässriges Bad und Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kupferschichten

**Publication number:** JP2002508452 (T)

**Publication date:** 2002-03-19

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**






- international: C08G73/02; C25D3/38; C25D7/00; C08G73/00; C25D3/38; C25D7/00; (IPC1-7): C25D3/38; C08G73/02; C25D7/00

- European: C08G73/02R1; C25D3/38

**Application number:** JP20000539194T 19981217

**Priority number(s):** DE19971058121 19971217; WO1998DE03783 19981217

**Also published as:**

 JP4221153 (B2)  
 DE19758121 (A1)  
 DE19758121 (C2)  
 US6425996 (B1)  
 ES2161076 (T3)

more >>

Abstract not available for JP 2002508452 (T)

Abstract of corresponding document: **DE 19758121 (A1)**

A water deposition bath is used for homogeneous electrolytic deposition of copper coatings, more particularly, on printed boards. Said bath contains at least one copper ion source, at least one compound enhancing the electric conductivity of the deposition bath and at least one additive. The additive contains at least one conversion product, formed by epihalogenohydrins, dihalogenohydrins or 1-halogen-2,3-propanediols and polyamidoamines. The polyamidoamines are formed by condensation reaction of dicarboxylic acids with polyalkylene polyamines. Copper coatings with homogenous coating thickness can be deposited using said bath.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2002-508452  
(P2002-508452A)

(43) 公表日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 5 D 3/38	1 0 1	C 2 5 D 3/38	1 0 1 4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/02		C 0 8 G 73/02	4 K 0 2 3
C 2 5 D 7/00		C 2 5 D 7/00	J 4 K 0 2 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-539194(P2000-539194)  
 (86) (22) 出願日 平成10年12月17日 (1998.12.17)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年6月13日 (2000.6.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/DE 9 8 / 0 3 7 8 3  
 (87) 国際公開番号 WO 9 9 / 3 1 3 0 0  
 (87) 国際公開日 平成11年6月24日 (1999.6.24)  
 (31) 優先権主張番号 1 9 7 5 8 1 2 1. 8  
 (32) 優先日 平成9年12月17日 (1997.12.17)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), J P, U S

(71) 出願人 アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシ  
 ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ  
 ツング  
 ドイツ連邦共和国 デー・10553 ベルリ  
 ン エラスムスシュトラッセ 20-24  
 (72) 発明者 ダームス ヴォルフガング  
 ドイツ連邦共和国 デー・13437 ベルリ  
 ン ハームスドルファー シュトラッセ  
 53 アー  
 (72) 発明者 ヨナート ミヒャエル  
 ドイツ連邦共和国 デー・13587 ベルリ  
 ン シャミッソーシュトラッセ 12  
 (74) 代理人 弁理士 伊藤 武久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性めっき浴並びに銅皮膜を電解析出するための方法

## (57) 【要約】

銅皮膜を、とりわけプリント配線回路基板上に均一に電解析出するために、水溶性のめっき浴が用いられ、その成分として少なくとも一種類の銅イオン供給源、少なくとも一種類の析出めっき浴の電気伝導性を高める化合物並びに少なくとも一種類の添加剤が含まれ、その際添加剤として、エビハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン乃至1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオール、更にポリアミドアミンから作られた少なくとも一種類の変換生成物が含まれている。このポリアミドアミンは、ジカルボン酸にポリアルキレンアミンを加えた縮合反応によって作られる。このめっき浴から銅皮膜を析出すると、均一な膜厚を備えた銅皮膜が析出されることができる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 銅皮膜を電解析出するため、少なくとも一種類の銅イオン供給源、めっき浴の電気伝導性を高める少なくとも一種類の化合物並びに少なくとも一種類の添加剤を含有する水性めっき浴において、  
添加剤として、エピハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン並びに1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールからなる類属から選択された少なくとも一種類の化合物に、少なくとも一種類のポリアミドアミンを加えてできる少なくとも一種類の変換生成物を含有することを特徴とする水性めっき浴。

【請求項2】 エピハロゲンヒドリンが、1-クロル-2, 3-エポキシプロパノール並びに1-ブロム-2, 3-エポキシプロパノールからなる類属から選択されたことを特徴とする請求項1項に記載のめっき浴。

【請求項3】 ジハロゲンヒドリンが、1, 3-ジクロル-2-プロパノール並びに1, 3-ジブロム-2-プロパノールからなる類属から選択されたことを特徴とする請求項1又は2に記載のめっき浴。

【請求項4】 1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールが、1-クロル-2, 3-プロパンジオール並びに1-ブロム-2, 3-プロパンジオールからなる類属から選択されたことを特徴とする前記請求項1～3のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項5】 ポリアミドアミンが、少なくとも一種類のジカルボン酸に少なくとも一種類のポリアルキレンポリアミンを加えた反応産物として生成されたことを特徴とする前記請求項1～4のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項6】 ポリアルキレンポリアミンが、3個から10個のアミノ基を含有することを特徴とする請求項5項に記載のめっき浴。

【請求項7】 ポリアルキレンポリアミンが、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、ビス-(ヘキサメチレン)-トリアミン、ヘキサメチレントリアミン並びにビス-(アミノプロピル)-ピペラジンからなる類属から選択されたことを特徴とする請求項5及び6のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項8】 ジカルボン酸が、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピ

ン酸、グルタル酸、コルク酸、セバシン酸、フタル酸並びにテレフタル酸からなる類属から選択されたことを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項9】 ポリアミドアミンが、少なくとも一種類のジカルボン酸、少なくとも一種類のポリアルキレンポリアミン並びに少なくとも一種類のジアミンの反応産物として生成されたことを特徴とする請求項5～8のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項10】 上記ジアミンが、ポリアルキレンポリアミンの量に対して多くとも10重量%の濃度であることを特徴とする請求項8項に記載のめっき浴。

【請求項11】 上記反応産物が、少なくとも一種類のラクトン及び／又は少なくとも一種類のラクタムの存在下で作られることを特徴とする請求項5～10のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項12】 上記添加物が、ポリアミドアミン1モルに対する、エビハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン並びに1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールからなる類属から選択された化合物の0, 2モルから3モルの変換により作られることを特徴とする前記請求項1～11のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項13】 上記添加剤が、0.005g/リットルから50g/リットルの濃度で含有されることを特徴とする前記請求項1～12のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項14】 付加的に少なくとも一種類のチオ化合物を含有することを特徴とする前記請求項1～13のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項15】 付加的に少なくとも一種類の窒素含有チオ化合物を含有することを特徴とする前記請求項1～14のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項16】 付加的に少なくとも一種類の重合化フェナゾニウム化合物を含有することを特徴とする前記請求項1～15のいずれか一項に記載のめっき浴。

【請求項17】 材料上に均一な厚みを有する銅皮膜を電解析出する方法にして、

- a. 銅析出水性めっき浴、電極並びに電圧源の準備をすること、
  - b. 材料並びに電極を上記めっき浴に接触すること、
  - c. 電極並びに材料を上記電圧源と電氣的に接続して、上記電極が陽極に且つ上記材料が陰極に分極すること、
- の各方法ステップを備える方法において、
- 銅析出めっき浴として請求項1～16のいずれか一項に係るめっき浴が使われることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、水性めっき浴（水溶性めっき浴）並びに銅皮膜を電解析出するための方法に関するものである。このめっき浴は、プリント配線回路に代表される導体プレート上にある導路の強化を目指すと同様に、装飾的な皮膜を、例えば衛生設備乃至自動車部品上に施すためにも用いられる。

## 【0002】

## 【従来の技術】

酸性の、とりわけ硫酸性の電気銅めっき浴に有機添加剤を加えることが以前から知られている。それにより銅皮膜の装飾的及び機能的な特性を調整することができる。とりわけそのめっき浴に光沢剤を加えると、光沢のある皮膜が得られる。この目的のために使われる多くの化合物並びにその混合物は、例えばチオ尿素、ゼラチン、糖蜜、コーヒー抽出物、「塩基性」色素及びチオリン酸エステルで、しかしながらこれらの化合物を含有する銅皮膜の持つ特質が今日の要求にふさわしくないため、もはや何ら実用的な意味がない。例えば、これらの添加剤では、均一な光沢のある皮膜も十分に高い抗張力を備えた皮膜も得ることができない。

## 【0003】

目下よく知られている、優れた銅めっき浴は、添加剤としてポリエーテルと有機、とりわけ芳香族チオ化合物の混合物をたいていの場合含有する。この種の混合物は、DE-OS 1521062で公知である。それによるとこの銅めっき浴には更にフェナジン色素を含有する。

## 【0004】

更にDE-AS 1246347でも、ポリアルキレンイミンを有機チオ化合物とともに電気銅めっきのために使用することが提案されている。

しかしながら上述のめっき浴では、十分満足な特性を備えた銅皮膜が得られず、しばしば複合体が形成された材料上では皮膜は均一な厚みとならない。その上またこれらのめっき浴では、皮膜されるサブストレート表面にある凹凸が、均一

性を著しく欠いて平滑化される。その結果これらのめっき浴から析出された銅皮膜には均一な外観を呈さない。また機能的特性も簡単には調整できない。

#### 【0005】

析出めっき浴を改良するため、DE-OS 2039831では硫酸性の銅めっき浴が記述されていて、それには、酸素を含有する重合化合物及び水溶性を向上させるための官能基を備えたチオ化合物以外に、更に重合化フェナゾニウム化合物類からなる少なくとも一種類の色素が含まれる。更にこれらのめっき浴には、非イオン化湿潤剤並びに有機イオウ化合物が含まれる。

#### 【0006】

EP 0071512 A1では、銅めっき浴が記述され、それにはN,N-ジエチルジチオカルバミン酸塩-S- $\omega$ -プロピルスルホン酸塩並びにポリエチレングリコールからなるカリウム塩以外に色素クリスタルバイオレットが含まれる。

#### 【0007】

DE 3420999 A1では、有機チオ化合物とポリエーテル化合物を含有するめっき浴に、フタロシアニン誘導体とアポサフラニン化合物を加えたものが記述されている。

#### 【0008】

確かにこれらのめっき浴では、特に電流密度の高い領域では、銅皮膜の優れた平滑化がみられ、それに対し電流密度の低い領域では平滑化は相対的に低いことが明らかになった。このことから、プリント配線回路基板を作るために、このめっき浴を使用すると、いわゆるホールコーナーへのつきまわり現象が見られ、それはプリント配線回路基板内のホールに近い銅皮膜に膜厚の減少がみられるもので、その結果半田付けの際にホール入り口付近での銅皮膜内に破面ができる。装飾的な銅析出では、この欠点によって材料のいろいろな個所において皮膜が不均一な外観を呈するため、このめっき浴はこの用途にだけ限られて使用される。

#### 【0009】

この色素の代わりに、またポリアルカノールアミンのアルキル化剤又は第四化剤による変換生成物（分解産物）、例えば塩化ベンジル（US-A-4110176）、並びにポリアルキレンイミンにエピクロルヒドリンとアルキル化剤を加え

た分解酸物 (EP 0068807 A2) を、銅めっき浴内の添加剤として提案している。更に EP 0107109 A2 では、またチオ化合物にアクリルアミドを加えた変換生成物を挙げている。

【0010】

US-A-664278 では、通常のめっき浴成分以外にエピクロルヒドリンに窒素含有芳香物化合物を加えた変換生成物を含有する銅めっき浴が開示されている。

これらの化合物を添加することによって、銅皮膜の平滑化が長期間改善される。しかしながら金属のばらつきが低下する、それは材料のいろいろな個所における膜厚の均一性で、そこではまた電流密度がいろいろに現れる。それにより不均一な外観を呈した皮膜だけが得られる。この欠点は、窒素を含有するチオ化合物が添加剤として含まれる時に特に顕著に見られることがわかっている。その上この化合物は、狭い濃度範囲のみで期待通りの効果があり、この化合物を含有するめっき浴の実用的な稼動では、しばしば最適な濃度範囲を保つことができない。例えば濃度を、濃度範囲の最大値を超えてリットルあたり数ミリグラムだけ上げると、プリント配線回路基板にすでにホール壁つきまわりができ、その結果プリントされた配線は後で半田する際に裂け目が生じ、使用できなくなる。

【0011】

DE 2746938 A1 で記述されためっき浴には、添加剤としてとりわけ酸素を含有する、高分子化合物並びに官能基を持つ有機チオ化合物をともに含有する酸アミドが、水溶性を向上するために含まれる。このめっき浴では、ただ光沢のばらつきが改善されることができたが、金属のばらつきは改善されていない。

【0012】

電解銅めっき浴内の添加剤として、通常用いられる酸素含有高分子化合物は、安定性に乏しい。これらの化合物は、めっき浴内に蓄積している不溶性ポリマーに対して電極付近で使用すると分解する。この都合の悪い反応生産物は、ゲル状物質となって容器の壁を枠取りし、更に被処理物自体の上にも沈積し、その結果処理表面上に欠損箇所ができ、そのために役に立たない。とりわけめっき浴温度



が上昇すると、分解が進み、28℃以上の温度では極めて早い分解が観測される。

#### 【0013】

上記の添加剤により、しばしば機械的特性の、特に銅皮膜の硬さと抗張力が、これらの添加物を使用しない析出方法と比較して、低下することも明らかにされた。同様にこれらの物質で析出した皮膜は、不動態の外観を呈していて、それは電気めっき的な更に継続処置のために次の活性化を必要とする。その上多くのこの種の物質は、銅析出を阻害する作用があり、金属のばらつきが低下し、その結果所々に金属膜厚が薄いために、プリント配線回路基板の穿孔やホール壁に亀裂を生じ、それは銅皮膜が半田工程で温度負荷がかかったとき顕著である。

#### 【0014】

更にUS-A-3502551では、水溶性の酸性銅めっき浴が知られていて、それには少なくとも一種類の銅を含有する塩、少なくとも一種類の無機酸と場合によっては一種類の塩化物、並びに添加剤として数種類のアミノ基をもつ脂肪族化合物、酸素を含有する高分子有機化合物、また水溶性を高めるための官能基をもつ有機チオ化合物が含まれている。これらの添加剤の組み合わせによって、析出銅皮膜の光沢と平滑化の向上が予期される。

#### 【0015】

更にDE 2706521 A1では銅の電解液が知られていて、エピハロゲンヒドリン（エピハロヒドリン）に、置換ピリジン、有機チオ化合物並びに湿潤剤を加えた分解生成物を、めっき浴添加剤として含有する。このめっき浴では光沢の分散は改良されたが、しかしながら金属の分配が改良されなかった。

#### 【0016】

最後に挙げた二つのめっき浴タイプは、金属のばらつきが悪いという欠点がある。しかしながら均一な金属の分配は、プリントされた、非常に小さな穿孔を有する配線の金属化においては特に必要である。この穿孔内に析出された皮膜が薄すぎると、温度負荷の際に、例えば半田付けの時に亀裂が生じ、その結果電流の流れが遮断される。この種の欠陥をもつプリント配線回路基板は使えない。プリント配線回路基板の直径がますます微細化し、例えば0.25mmと、これらの

穿孔内の金属ばらつきに対する要求が非常に高まっている。銅膜厚が、とりわけ微細な直径を有する穿孔内では十分でないことが明らかである。そのため定量化のために金属ばらつきの基準を求めることが考案される。それはプリント配線回路基板の外側上の銅皮膜に対する、穿孔中央部の銅皮膜の比率として与えられる。周知のめっき浴を用いて、直径が例えば0.3 mmのような微細な穿孔内では金属ばらつき値はほんの30%から40%までの値であり、それに対して直径が例えば1 mmのような大きな穿孔ではばらつき値は、100%の値が算出されている。

#### 【0017】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の基礎をなす課題は、公知の方法並びに析出浴の欠点を回避し、特に抗張力のような機械的特性に優れ並びに僅かな直径の穿孔においても非常に均一な膜厚を有して銅皮膜を作り得る銅めっき浴を提供することにある、その際、実際の稼動では組成がしばしば一定に調整されることがないので、めっき浴組成が著しく上下した場合でもこれら特性を達成すべきものである。当該めっき浴は、とりわけプリント配線回路基板技術において使用可能であるべきである。そのためには熱的負荷を受けても、析出された皮膜に何ら亀裂が生じないことが必要である。

#### 【0018】

##### 【課題を解決するための手段】

この課題は請求項1に従う水性めっき浴乃至水溶性めっき浴によって、また請求項17に従う析出方法によって解決される。本発明の優れた実施形態は従属請求項に記載されている。

#### 【0019】

本発明に係るめっき浴には、通常使用される成分組成の他、少なくとも一種類の銅イオン供給源、並びにめっき浴の電気伝導性を高める少なくとも一種類の化合物、例えば酸、更に付加的に少なくとも一種類の添加剤が含有され、当該添加物はエピハロゲンヒドリン乃至エピハロヒドリン、ジハロゲンヒドリン乃至ジハロヒドリン及び1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールからなるグループより

選択された化合物とポリアミドアミンからの変換生成物からなっている。

#### 【0020】

当該めっき浴を用いると、極めて狭い穿孔内においても非常に均一な膜厚を備えた銅皮膜を生成乃至製造することができる。更に当該めっき浴から析出された銅皮膜は、優れた抗張力乃至破断伸びを有し、また浴添加剤として別の光沢剤を使用しても素材表面全体にわたり極めて均一な光沢を有する。銅皮膜の均一（電着）性は、添加剤としてエピハロゲンヒドリン又はジハロゲンヒドリン又は1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオール／ポリアミドアミンを加えることによって得られる。視覚的及び機械的特性並びに膜厚は、局部的な電流密度には殆ど左右されることがなく、更に析出浴での添加剤濃度にはほんの僅か依存するだけである。この優れた特性のために、本発明に係る添加剤を有しためっき浴は、プリント配線回路基板の製造に非常に適している。

#### 【0021】

既知の酸素含有化合物を用いる必要がない。この種の化合物を補足的に添加すると更に金属のばらつきの低下が明らかになっている。別のめっき浴添加剤、例えば有機チオ化合物、窒素含有チオ化合物及び／又は重合化フェナゾニウム化合物によって、添加剤のプラスの効果が更に引き出される。

#### 【0022】

本発明に係る添加剤は、それ自体公知の方法で製造可能で：DE 3135830 A1で製造方法が与えられている。

それによると、これらの物質は二段階反応で製造される。第一反応段階では、好適には4個から10個の炭素原子を含有するジカルボン酸のモル当り、1モルから2モルのポリアルキレンポリアミンが縮合され、それには好適には3個から10個の塩基性窒素原子（アミノ基）が含まれている。この縮合反応で、ポリアミドアミンが得られる。縮合反応のための反応条件は、既に述べた出版物乃至刊行物に詳細に記載されている。それによると反応は、好適には物質内で溶剤を使わずに行われる。別の製造方法によれば、不活性溶媒も使われる。反応は、反応温度を80℃から200℃になるよう調整して行われる。縮合反応で発生する水を、蒸留によって絶えず反応混合物から除去する。

## 【0023】

ジカルボン酸として適するのは、特にコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、グルタル酸、コルク酸、セバシン酸、フタル酸及びテレフタル酸である。ポリアミドアミンの製造には、異なるジカルボン酸の混合液を用いることも可能で、例えばアジピン酸にグルタル酸又はマレイン酸を加えた混合液である。好適にはジカルボン酸としてアジピン酸が使われる。

## 【0024】

縮合に用いられるポリアルキレンポリアミンは、好適にはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、ビスー（ヘキサメチレン）ートリアミン、ヘキサメチレントリアミン及びビスー（アミノプロピル）ーピペラジンである。

## 【0025】

更に縮合反応の混合物にはジアミンも含まれる。ジアミンは、ポリアルキレンポリアミンの量に対して、多くとも10重量%の濃度で使われる。例えばエチレンジアミン、3-メチルアミノプロピルアミン及びヘキサメチレンジアミンが使われる。

## 【0026】

更に縮合反応は、ラクトン及び／又はラクタムの存在下で行われ得る。このために好適にはラクトン並びにラクタムは5個から12個の炭素原子を含んだものが使われる。ジアミン同様にラクタム乃至ラクトンも縮合反応においてポリアミドアミン縮合物内に組み込まれる。

## 【0027】

本発明に係る添加剤を製造するために、第二反応段階でエピハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン及び／又は1-ハロゲン-2,3-プロパンジオール並びに第一段階で作られたポリアミドアミンが水溶液中で変換乃至分解される。エピハロゲンヒドリンとして好適には1-クロル乃至クロロ-2,3-エポキシプロパノール並びに1-ブロム乃至プロモ乃至プロモ-2,3-エポキシプロパノール、ジハロゲンヒドリンとして好適には1,3-ジクロル-2-プロパノール並びに1,3-ジブロム-2-プロパノール、また1-ハロゲン-2,3-プロパ

ンジオールとして好適には1-クロル-2, 3-プロパンジオール並びに1-ブロム-2, 3-プロパンジオールが使われる。

#### 【0028】

エピハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン又は1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールは、ポリアミドアミンと、好適にはポリアミドアミン1モルに対しエピハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン又は1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールの0.2モルから3モルの割合で反応乃至分解される。

#### 【0029】

第二段階の反応溶液のpH値は、好適には4.5から8.5、好ましくは5から7に調整される。反応は100℃まで、好適には20℃から60℃で行われる。

反応は、ポリアミドアミンの水中への溶解によって進む。その溶液に無機乃至有機酸を加え、与えられたpH値に調整する。ポリアミドアミンの濃度は反応溶液中に広い範囲で上下する。その値は、好適には20から60重量%である。pH値を調整するための有機酸として、特にギ酸、酢酸乃至エタン酸、プロピオン酸及びシュウ酸が使われる。無機酸としてとりわけ塩酸、硫酸及びリン酸が挙げられる。

#### 【0030】

エピハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン又は1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールをポリアミドアミンで変換乃至分解することは、實際上量的に進行する。その反応は、エピハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン又は1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールが、またポリアミドアミンがもはや存在しなくなるまで進む。反応時間は、使用される反応体の種類にそれぞれ応じて約5分から約3時間まで要する。

#### 【0031】

変換生成物の相対的な分子質量は、150g/リットルから350,000g/モルの範囲で、好適には300g/リットルから14,000g/モルの範囲にある。めっき浴に対し、濃度で0.005g/リットルから50g/リットル、好適には0.02g/リットルから8.0g/リットルの得られた添加剤が加

えられる。表1では、エピハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン若しくは1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオールと反応したポリアミドアミンが挙げられ、その際、得られた変換生成物が電解銅めっき浴内で使われ、析出銅皮膜の優れた特性、特に金属の見事なばらつきを可能とする。その表には更にエピクロルヒドリン又はジクロルヒドリンとの反応後に得られた添加剤の当該めっき浴内での好適濃度が挙げられる。

#### 【0032】

エピハロゲンヒドリン、ジハロゲンヒドリン又は1-ハロゲン-2, 3-プロパンジオール並びにポリアミドアミンから得られた添加剤に、水溶性を高めるために化学残基をもつ少なくとも一種類のチオ化合物が、電解溶液中に含有されると、光沢のある銅皮膜が析出される。同時に含まれる本発明に係る添加剤によって、局所的な電流密度に左右されない光沢が得られる。更にまた補足的に窒素含有チオ化合物及び／又は重合体のフェナゾミウム化合物が含まれ得る。

#### 【0033】

材料上に均一な膜厚の銅皮膜を電解析出するために、材料並びに陽極として作用する電極はめっき浴と接触し、更に電極と材料は電圧源と接続され、その結果電極は陽極として、材料は陰極として極性を与えられる。

#### 【0034】

銅めっき浴には、銅イオン源、例えば硫酸銅、並びにめっき浴の電気伝導性を高める化合物、例えば硫酸、並びに通常塩化物が含まれる。このめっき浴の基本的な組成は、大幅に上下する。通常次の組成の水溶液が使われる。

#### 【0035】

硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	20～250	g／リットル
好適には	60～80	g／リットル又は
	180～220	g／リットル
硫酸	50～350	g／リットル
好適には	180～220	g／リットル又は
	50～90	g／リットル
塩素イオン	0.01～0.18	g／リットル

好適には

0.03~0.10 g/リットル

【0036】

硫酸銅の代わりに、少なくとも部分的に別の銅塩を用いることも可能である。また硫酸を、部分的に又は全体的にフッ化ホウ酸、メタンスルホン酸又は他の酸によって変えることができる。塩素イオンは、アルカリ塩化物(例えば塩化ナトリウム)又は塩酸p・A.の形で加えられる。塩化ナトリウムの添加は、ハロゲン化イオンが既に添加物中に含まれている場合には、すべてあるいは部分的に省かれる。

【0037】

更にめっき浴内には、通常光沢剤、平滑化剤、湿潤剤又はそれ以外の普通に使われている添加剤が含まれ得る。或る材料特性を備えた光沢のある銅残渣を得るために、析出浴に少なくとも1種類の水溶性のチオ化合物、好適には有機性チオ化合物、窒素含有チオ化合物及び/又は重合体のフェナゾニウム化合物が加えられる。

【0038】

これら個々の成分は、調製されためっき浴内で、次の限界濃度の範囲内で含有される。

水溶性の有機チオ化合物 0.0005~0.4 g/リットル

好適には

0.001~0.15 g/リットル

【0039】

表2では、本発明に係る添加剤と組み合わせて使われ得る有機チオ化合物が例示的に記載されている。水溶性を高めるために、これらの化合物中には対応する官能基が含有される。

【0040】

窒素含有チオ化合物(チオ尿素誘導体)及び/又は重合体のフェナゾニウム化合物は、めっき浴内でそれぞれ次の濃度で含有可能である：

0.0001~0.50 g/リットル

好適には

0.0005~0.04 g/リットル

【0041】

典型的な窒素含有化合物は表3に、また重合体のフェナゾニウム化合物は表4に記載されている。めっき浴を作るためには、添加剤並びに他の成分が基本成分に付加される。めっき浴の操作条件は以下の通りである：

【0042】

pH値	< 1
温度	15℃～50℃
好適には	25℃～40℃
陰極の電流密度	0.5～12 A/dm <sup>2</sup>
好適には	3～7 A/dm <sup>2</sup>

【0043】

析出めっき浴は、激しい流れや、場合によってきれいな空気の送り込みによって攪拌され、めっき浴表面が激しく波立つ状態になる。その結果、陰極及び陽極近傍での物質移送は最大となり、より高い電流密度が可能となる。また陰極の動きにより、それぞれの表面における物質移送が改善される。対流性が高まることと電極の動きによって、一定の拡散制御された析出が達成される。サブストレートが、水平に、垂直に及び／又は振動によって移動される。析出めっき浴への空気送り込みとの組みあわせが、いっそう効果的である。

【0044】

析出工程で消費される銅は、電気化学的に銅陽極を通じて補給される。陽極に対し0.02から0.067重量パーセントのリンを含有した銅が使われる。陽極は直接電解液中に吊るされるか、あるいは球乃至切れ片の形状で使われ、このためにめっき浴内に置かれたチタンバスケット内に詰め込まれる。

【0045】

【発明の実施の形態】

本発明は、以下の実施例並びに比較例により詳しく説明される。

【0046】

実施例1：

次の組成を有する銅めっき浴に

200 g／リットル      硫酸銅 (CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)



65 g／リットル 硫酸

0.12 g／リットル 塩化ナトリウム

めっき浴添加剤として

0.25 g／リットル

表1のNo. 3のポリアミドアミンを有したジクロロヒドリンの変換生成物

0.05 g／リットル ビス-( $\omega$ -スルホプロピル)-二硫化物、

二ナトリウム塩並びに

0.005 g／リットル

ポリ(7-ジメチルアミノ-5-フェニル-塩化フェナゾニウム)

が加えられた。電解温度が30℃の時、電流密度は4 A/dm<sup>2</sup>で、空気の送り込みによってめっき浴が攪拌され、優れた平面性の光沢のある銅皮膜が得られた。

#### 【0047】

比較例1：

次の組成を有する銅めっき浴に

80 g／リットル 硫酸銅 (CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)

180 g／リットル 硫酸

0.08 g／リットル 塩化ナトリウム

めっき浴添加剤として

0.60 g／リットル ポリプロピレングリコール

0.02 g／リットル 3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、  
ナトリウム塩並びに

0.003 g／リットル N-アセチルチオ尿素

が加えられた。電解温度30℃で、電流密度2 A/dm<sup>2</sup>で、光沢のある皮膜が得られ、また直径0.3 mm乃至0.5 mmの径を有した穿孔を有する厚さ3 mmのプリント配線回路基板上に析出する場合、金属分配率28% (0.3 mm) 乃至49% (0.5 mm) が得られた。

#### 【0048】

金属のばらつきを決定するために、プリント配線回路基板を電解皮膜化し、統

いて鋸歯状分割線を正確に穿孔の中心を通してその軸に平行に引くようにのこぎりでひいて細片にした。そのように準備されたサンプル乃至標本を切片仕上げのために合成樹脂内に埋め込む。切片が仕上がった後、基板上下面の切断銅皮膜並びに穿孔内の皮膜が、顕微鏡を使って容易に観察できた。それにより膜厚を正確に調べることができた。

#### 【0049】

実施例2：

比較例1のプロピレングリコールを、ジクロロヒドリンの表1のポリアミドアミンNo. 5による変換生成物0.25g/リットルによって置き換えた後、直径0.3mm乃至0.5mmを有する穿孔内に著しく良好な金属分配率を得た。その測定値は45% (0.3mm) 乃至67% (0.5mm) であった。その上使用されためっき浴添加剤の必要量は、比較例の場合よりも相当に低く、その結果、より効果の高い添加剤により低コストの銅めっきが可能であった。

#### 【0050】

比較例2：

次の組成を有する銅めっき浴に

80 g/リットル	硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
200 g/リットル	硫酸
0.06 g/リットル	塩化ナトリウム

めっき浴添加剤として

0.4 g/リットル	オクチル-ポリエチレングリコールエーテル
0.01 g/リットル	ビス-( $\omega$ -スルホプロピル)-硫化物、 二ナトリウム塩並びに

0.01 g/リットル ポリアクリル酸アミド

を加えた。電解温度30℃、電流密度2.5 A/dm<sup>2</sup>で、直径0.3mm乃至0.5mmの穿孔を有する厚さ1.6mmのプリント配線回路基板上に、金属分配率50% (0.3mm) 乃至75% (0.5mm) が得られた。銅皮膜は均一な光沢を備えていた。

#### 【0051】

## 実施例 3 :

比較例 2 のエーテル (オクチル-ポリエチレングリコールエーテル) 並びにアミド (ポリアクリル酸アミド) を、ジクロロヒドリンの、表 1 によるポリアミドアミン No. 6 による変換生成物によって置き換えた。それによって金属分配率 70 % (0.3 mm) 乃至 100 % (0.5 mm) を達成できた。

## 【0052】

## 実施例 4 :

次の組成を有する銅めっき浴に

65 g / リットル      硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

250 g / リットル      硫酸

0.06 g / リットル      塩化ナトリウム

めっき浴添加剤として、ジクロロヒドリンに表 1 によるポリアミドアミン No. 5 を加えた変換生成物 1.0 g / リットルを加えた。電解温度 22 °C、電流密度 2.5 A /  $\text{dm}^2$  で、つやのない銅皮膜が形成された。直径 0.35 mm の穿孔を有する厚さ 2 mm のプリント配線回路基板上に、金属分配率 83 % を得ることができた。

## 【0053】

ポリアミドアミン No. 5 による変換生成物を加えないと、金属分配率はわずか約 33 % だけであった。銅皮膜は、不均一な斑でつやがなかった。

## 【0054】

## 実施例 4 ~ 12 :

実施例 1 から 4 を繰り返しても同様に良好な結果が得られ、その際各々の実験においてジクロロヒドリンにポリアミドアミンを加えた変換生成物の代わりに、1-クロロ-2, 3-プロパンジオールの夫々ポリアミドアミン No. 3、5 及び 6 による変換生成物並びにエピクロロヒドリンの各々のポリアミドアミン No. 3、5 及び 6 による変換生成物が使用された。

## 【0055】

## 【表 1】

## ポリアミドアミン

No.	アミン	酸	添加剤	好適濃度 [g/リットル]
1	ジエチレン-トリ アミン	コルク酸		0.4～0.6
2	トリプロピレン- テトラミン	アジピン酸		0.2～0.4
3	テトラエチレン- ペンタミン	マレイン酸		0.1～0.2
4	ビス-(ヘキサメ チレン)-トリア	コハク酸	3-メチルアミ ノ-プロピルア	0.3～0.5
5	ジプロピレント リアミン	アジピン酸	ε-カプロラク タム	0.2～0.4
6	トリプロピレン- テトラミン	マレイン酸	γ-ブチロラク タム	0.4～0.6

【0056】

【表2】

## チオ化合物

好適濃度	
[g/リットル]	
3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩	0.002~0.1
チオリン酸-O-エチル-ビス-( $\omega$ -スルホプロピル)-エステル、 二ナトリウム塩	0.01~0.15
チオリン酸-トリス-( $\omega$ -スルホプロピル)-エステル、 三ナトリウム塩	0.02~0.15
チオグリコール酸	0.001~0.005
エチレンジチオジプロピルスルホン酸、ナトリウム塩	0.001~0.1
ビス-( $\omega$ -スルホプロピル)-二硫化物、二ナトリウム塩	0.001~0.05
ビス-( $\omega$ -スルホプロピル)-硫化物、二ナトリウム塩	0.01~0.15
O-エチル-ジチオ炭酸-S-( $\omega$ -スルホプロピル)-エステル、 カリウム塩	0.002~0.05
3-(ベンズチアゾリル-2-チオ)-プロピルスルホン酸、 ナトリウム塩	0.005~0.1
ビス-( $\omega$ -スルホ2-ヒドロキシプロピル)-二硫化物、 二ナトリウム塩	0.003~0.04
ビス-( $\omega$ -スルホブチル)-二硫化物、二ナトリウム塩	0.004~0.04
ビス-(p-スルホフェニル)-二硫化物、二ナトリウム塩	0.004~0.04
メチル-( $\omega$ -スルホプロピル)-二硫化物、二ナトリウム塩	0.007~0.08
メチル-( $\omega$ -スルホプロピル)-三硫化物、二ナトリウム塩	0.005~0.03

【0057】

【表3】

## 窒素含有チオ化合物

N-アセチルチオ尿素

N-トリフルオロアセチルチオ尿素

N-アチルチオ尿素

N-シアノアセチルチオ尿素

N-アリルチオ尿素

o-トリルチオ尿素

N, N'-ブチレンチオ尿素

チアゾリジンチオール-(2)

4-チアゾリンチオール-(2)

イミダゾリジンチオール-(2)-(N, N'-エチレンチオ尿素)

4-メチル-2-ピリミジンチオール

2-チオウラシル

【0058】

【表4】

## 重合体のフェナゾニウム化合物

ポリ(6-メチル-7-ジメチルアミノ-5-フェニル-硫酸フェナゾニウム)

ポリ(2-メチル-7-ジエチルアミノ-5-フェニル-塩化フェナゾニウム)

ポリ(2-メチル-7-ジメチルアミノ-5-フェニル-硫酸フェナゾニウム)

ポリ(5-メチル-7-ジメチルアミノ-5-フェニル-酢酸フェナゾニウム)

ポリ(2-メチル-7-アニリノ-5-フェニル-硫酸フェナゾニウム)

ポリ(2-メチル-7-ジメチルアミノ-硫酸フェナゾニウム)

ポリ(7-メチルアミノ-5-フェニル-酢酸フェナゾニウム)

ポリ(7-エチルアミノ-2, 5-ジフェニル-塩化フェナゾニウム)

ポリ(2, 8-ジメチル-7-ジエチルアミノ-5-p-トリル-塩化フェナゾニウム)

ポリ(2, 5, 8-トリフェニル-7-ジメチルアミノ-硫酸フェナゾニウム)

ポリ(2, 8-ジメチル-7-アミノ-5-フェニル-硫酸フェナゾニウム)

ポリ(7-ジメチルアミノ-5-フェニル-塩化フェナゾニウム)

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
PCT/DE 98/03783

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C25D3/38 C08G73/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C25D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	DE 196 43 091 A (RASCHIG GMBH) 23 April 1998 (1998-04-23) the whole document	1, 5-8, 11-14, 17
A	DE 31 35 830 A (BASF AG) 24 March 1983 (1983-03-24) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 1999

Date of mailing of the international search report

24/08/1999

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.O. 5010 Patentstr. 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-78) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,  
Fax (+31-78) 340-2018

Authorized officer

Van Leeuwen, R



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 98/03783

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19643091 A	23-04-1998	NONE	
DE 3135830 A	24-03-1983	AU 550211 B	06-03-1986
		AU 8815082 A	17-03-1983
		CA 1196454 A	12-11-1985
		EP 0074558 A	23-03-1983
		JP 58057436 A	05-04-1983
		US 4450045 A	22-05-1984
		ZA 8206608 A	26-10-1983

---

フロントページの続き

(72)発明者 ゼンゲ ゲルト

ドイツ連邦共和国 デー・13409 ベルリ  
ン レジデンツシュトラッセ 112

(72)発明者 ニチェ デトレフ

ドイツ連邦共和国 デー・13403 ベルリ  
ン ゲネラル・ヴォイナ・シュトラッセ  
38

F ターム(参考) 4J043 PA04 PA08 QB21 QB33 QB38  
QB41 RA05 SA06 SA07 SA08  
SA09 SB01 SB02 TA12 TB01  
TB02 UA122 ZB03 ZB50  
4K023 AA01 AA19 BA06 CA04 CA09  
CB03 CB05 CB08 CB11 CB13  
CB29 CB32 DA02 DA11  
4K024 AA09 AB01 BB11 CA02 GA02  
GA16